

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-139953
(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int.CI. A61C 5/08
A61C 8/00
A61C 13/003
// A61K 6/027

(21)Application number : 11-319787 (71)Applicant : DEGUSSA HUELS AG
DUCERA DENTAL GMBH & CO KG
(22)Date of filing : 10.11.1999 (72)Inventor : STEIDL JUERGEN
ASSMANN STEFFEN

(30)Priority
Priority number : 98 19852516 Priority date : 13.11.1998 Priority country : DE

(54) CERAMIC DENTAL RESTORING MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass ceramic used to manufacture a ceramic dental restoring material having no problems of cracking and breaking when exterior finish is made by general exterior ceramic.

SOLUTION: In a ceramic dental restoring material using leucite-containing glass ceramic as a base material, the glass ceramic contains the following components: 40 to 97 mass % of SiO₂; 5 to 25 mass % of Al₂O₃; 5 to 25 mass % of K₂O; 0 to 25 mass % of Na₂O; 0 to 20 mass % of CaO; 0 to 8 mass % of B₂O₃; 0 to 0.5 mass % of P₂O₅; and 0 to 3 mass % of F, and the ceramic contains, as an only crystal phase, leucite at the total rate of 20 to 45 mass %. In this case, the ceramic has the linear thermal expansion factor $\alpha(20-500^{\circ}\text{C})$ of 12.5×10^{-6} to $15.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the ceramic dentistry restoration object which uses a leucite content glass ceramic as a base material a glass ceramic as a component SiO₂ 40 - 95 mass %aluminum 2O₃ Five to 25 mass %K₂O Five to 25 mass %Na₂O 0-25 mass %CaO 0 - 20 mass %B-2 O₃ 0- 8 mass %P₂O₅ 0- 0.5 mass %F 0- 3 mass % is contained. This glass ceramic Leucite is contained at a total rate of 20 - 45 mass % as an only crystal phase, and at least 80% of the amount of leucites which can be manufactured exists theoretically in that case. And this glass ceramic The restoration object for ceramic dentistries characterized by having the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of 12.5x10-6-15.5x10-6K-1 (20-500 degrees C).

[Claim 2] A glass ceramic as other components further La 2O₃ 0-10 mass %Sb 2O₃ Zero to 10 mass %Li₂O 0-10 mass %MgO 0-20 mass %BaO 0-20 mass %SrO 0-20 mass %ZnO 0- 3.5 mass %TiO₂ 0-30 mass % ZrO₂ 0-14 mass %CeO₂ Ceramic dentistry restoration object containing 0-30 mass %SnO₂ 0 - 30 mass % according to claim 1.

[Claim 3] A glass ceramic is SiO₂. 50 - 80 mass %aluminum 2O₃ 12 to 25 mass %K₂O Seven to 18 mass %Na₂O 0.5-25 mass %CaO Ceramic dentistry restoration object according to claim 1 or 2 which consists of 0.1 to 2.5 mass %.

[Claim 4] It is the ceramic dentistry restoration object given [to claims 1-3] in any 1 term with which sheathing is carried out with the ceramic for dentistries which has the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of 13.5x10-6-17.0x10-6K-1 (20-500 degrees C), and the coefficient of thermal expansion of a base ceramic is chosen from the coefficient of thermal expansion of a sheathing ceramic in that case as been the bottom only in 0.5x10-6-2.5x10-6K-1.

[Claim 5] The ceramic dentistry restoration object according to claim 4 whose coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of a sheathing ceramic (20-500 degrees C) the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of a base ceramic (20-500 degrees C) is 13.0x10-6-14.0x10-6K-1, and is 15.0x10-6K-1.

[Claim 6] In the approach for manufacturing the ceramic dentistry restoration object which uses a leucite content glass ceramic given [to claims 1-5] in any 1 term as a base material as a (a) component SiO₂ 40 - 95 mass %aluminum 2O₃ Five to 25 mass %K₂O Five to 25 mass %Na₂O 0-25 mass %CaO 0 - 20 mass %B-2 O₃ 0- 8 mass %P₂O₅ 0- 0.5 mass %F 0- Start glass or a start glass ceramic is manufactured in the form of the powder containing 3 mass %, or granulation. (b) The sintered compact of a cylindrical shape or a pellet form is manufactured from this powder or granulation. (c) It presses in the form which changes this sintered compact into a viscous condition at the temperature of 850-1200 degrees C, and ****s in a dentistry restoration object under the pressure of 2-6 bars. The glass ceramic which contains leucite at a total rate of 20 - 45 mass % as an only crystal phase by this is made to form. It is the manufacture approach of the ceramic dentistry restoration object characterized by this glass ceramic having the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of 12.5x10-6-15.5x10-6K-1 (20-500 degrees C) by at least 80% of the amount of leucites which can be manufactured existing theoretically in that case.

[Claim 7] As other components, La 2O₃ 0-10 mass %Sb 2O₃ Zero to 10 mass %Li₂O 0-10 mass %MgO 0-20 mass %BaO 0-20 mass %SrO 0-20 mass %ZnO 0- 3.5 mass %TiO₂ 0-30 mass %ZrO₂ 0-14 mass %CeO₂ 0-30 mass %SnO₂ The approach according to claim 6 of using the start glass or the start glass ceramic containing 0 - 30 mass %.

[Claim 8] The following: SiO₂ 50 - 80 mass %aluminum 2O₃ 12 to 25 mass %K₂O Seven to 18 mass %Na₂O 0.5-25 mass %CaO The approach according to claim 6 or 7 of using the start glass or the start glass ceramic which consists of 0.1 to 2.5 mass %.

[Claim 9] The approach given [to claims 6-8] in any 1 term pressed in the form which changes a sintered

compact into a condition viscous at the temperature of 900-1050 degrees C, and ****s in a dentistry restoration object under the pressure of 3-5 bars.

[Claim 10] The approach given [to claims 6-9] in any 1 term which carries out sheathing of the dentistry restoration object with the ceramic for dentistries which has the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of 13.5×10^{-6} - $17.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ (20-500 degrees C), and chooses the coefficient of thermal expansion of a base ceramic from the coefficient of thermal expansion of a sheathing ceramic in that case as been the bottom only in 0.5×10^{-6} to 2.5×10^{-6} .

[Claim 11] The approach according to claim 10 of carrying out sheathing of the base ceramic which has the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of 13.0×10^{-6} - $14.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ (20-500 degrees C) with the sheathing ceramic which has the coefficient of thermal expansion of the linearity of $15.0 \times 10^{-6} K^{-1}$.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the ceramic dentistry restoration object which is characterized by being obtained by pressing the ceramic ingredient for dentistry by this invention in the form which ****s in a dentistry restoration object in the viscous condition and which uses a leucite content glass ceramic as a base material.

[0002]

[Description of the Prior Art] a dentistry restoration object, for example, a prosthesis, a crown, a partial veneer crown, the bridge, an inlay, an out rhe, and sexual intercourse -- a facet, a bridge abutment structure, especially the root-of-tooth structure, etc. are manufactured from the metal alloy which mainly uses noble metals as a base material. In many cases, since these are aesthetic, sheathing of them is carried out with a ceramic, it is the range which is visible to especially an eye, and the appearance which ****s for a natural gear tooth as much as possible is given to a restoration object.

[0003] The sheathing ceramic must conform to the ingredient of a basic frame very carefully in the melting point and a coefficient of thermal expansion (WAK). In the case of a metal ceramic system, WAK of a ceramic is usually chosen so that it may be slightly less than WAK of a metal basic material. In this case, the tensile stress in a sheathing ceramic is checked, and ***** is instead guided, consequently in case it is baking and cooling, crack initiation is avoided in the case of the load by the subsequent temperature change. Generally the sheathing ceramic currently adjusted based on compatibility comparatively good quite from before for the dental alloy with main high golden content has WAKalpha (20-500 degrees C) of the linearity of abbreviation 12.5x10-6- abbreviation 16.5x10-6K-1. Such a ceramic ingredient is indicated by EP No. 0478937. The sheathing ceramic of these criteria often used by practice has WAKalpha (20-500 degrees C) of 15.0x10-6K-1.

[0004] As an alternative of a metal ceramic dentistry restoration object, the perfect ceramic system is used increasingly. In this case, as a base ingredient, a glass ceramic is mainly used. A glass ceramic means the ingredient with which at least one crystal phase distributes and exists in the glass phase. A glass ceramic is obtained by presenting the controlled partial crystallization process with amorphous start glass.

[0005] For example, the dentistry restoration object of a perfect ceramic which becomes US-A4 and No. 798,536 from the glass ceramic which uses a feldspar as a base material is indicated, and this is doing 45 mass % content of leucite at least as a crystal phase in this case. In this case, the product for dentistry is fabricated with a slip technique (slip technology), and, subsequently it sinters.

[0006] In order to manufacture the dentistry restoration object of a perfect ceramic, especially when it changed the suitable ceramic ingredient for dentistry into a viscous condition under a hot operation and a pressure and pressed in the suitable form for a dentistry restoration object, the advantageous thing became clear. The product for dentistry manufactured from such an ingredient and this ingredient is also often called a press-forming ceramic with a dentistry technique. This technique and a press-forming furnace suitable for this reason are indicated by EP 0231773ANo. 1.

[0007] The glass ceramic for dentistry processible as a press-forming ceramic is indicated by DE4423793C No. 1, and this contains leucite and at least one sort of another crystal phases.

[0008] The glass ceramic for dentistry processible as a press-forming ceramic is indicated by DE4423794C No. 1, and this contains ZrO₂ and at least one another crystal phase as a crystal phase.

[0009] The glass ceramic for dentistry processible as a press-forming ceramic is indicated by DE 19647793ANo. 1, and this contains lithium bisilicate as a main crystal phase.

[0010] the well-known glass ceramic which uses leucite as a base material and is used as a press-forming

ceramic by practice -- usually -- about -- 14×10^{-6} - about 20 -- it should be possible to combine with the usual sheathing ceramic which has WAKalpha (20-500 degrees C) in the range of $x10-6K-1$, therefore has low WAK.

[0011] However, in practice, even if it adjusts a coefficient of thermal expansion similarly by combining manufacture of the dentistry restoration object of a perfect ceramic with the sheathing ceramic used in a metal ceramic system as these well-known glass ceramic frame ingredients, it has become clear that a problem arises. For example, the high percent defective by crack formation is observed in the case of a sheathing activity. The load of a temperature change leads to the defective by formation and breakage of the further crack, so that it cannot be admitted. In the case of baking of the multiple times which are furthermore needed by practice in many cases, the drift to the comparatively high value of WAK of a glass ceramic base is observed, and this promotes formation and breakage of a crack again.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, in case sheathing of the technical problem of this invention is carried out with the sheathing ceramic of common use, it is offering the glass ceramic for manufacturing the ceramic dentistry restoration object which the aforementioned problem's does not produce.

[0013]

[Means for Solving the Problem] When using a leucite content glass ceramic for an unexpected thing as a basic material in a ceramic dentistry restoration object, it becomes clear that the aforementioned problem does not arise. This ceramic as a component the description SiO₂ Five to 40 - 95 mass %aluminum2O₃ 25 mass %K₂O Five to 25 mass %Na₂O 0-25 mass %CaO 0 - 20 mass %B-2 O₃ 0- 8 mass %P₂O₅ 0- 0.5 mass %F 0- Contain 3 mass % and this ceramic contains leucite at a total rate of 20 - 45 mass % as an only crystal phase. It is that at least 80% of the amount of leucites which can be manufactured exists theoretically, and this ceramic has the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of 12.5×10^{-6} - $15.5 \times 10^{-6}K-1$ (20-500 degrees C) in that case.

[0014] Therefore, the object of this invention is a ceramic dentistry restoration object which uses as a base material the leucite content glass ceramic characterized above.

[0015] The object of this invention is the manufacture approach of the ceramic dentistry restoration object which uses a leucite content glass ceramic as a base material which presses further the glass ceramic characterized above in the form which ****ed in the dentistry restoration object in the viscous condition.

[0016] In order to avoid crack formation and the breakage on subsequent in the case of the dentistry restoration object of a perfect ceramic, this invention is based on unexpected recognition of being advantageous, to the situation which was proved in the case of the metal ceramic system, when WAK of a base ceramic is low chosen from WAK of a sheathing ceramic. In the case of a leucite content glass ceramic, WAK is dependent on the content of leucite, in that case, a pure glass phase has WAKalpha (20-500 degrees C) of abbreviation $10 \times 10^{-6}K-1$, and the pure leucite of ***** has WAKalpha (20-500 degrees C) of abbreviation $20 \times 10^{-6}K-1$. Leucite and K [AlSi 2O₆] can be made to form into start glass by crystallization when start glass contains components aluminum [SiO₂ and] 2O₃ and K₂O.

[0017] As a component the glass ceramic whose intention it has in order to manufacture the ceramic dentistry restoration object by this invention SiO₂ 40 - 95 mass %aluminum 2O₃ Five to 25 mass %K₂O Five to 25 mass %Na₂O 0-25 mass %CaO 0 - 20 mass %B-2 O₃ 0- 8 mass %P₂O₅ 0- 0.5 mass %F 0- 3 mass % is contained.

[0018] This glass ceramic as other components La 2O₃ 0-10 mass %Sb 2O₃ Zero to 10 mass %Li₂O 0-10 mass %MgO 0-20 mass %BaO 0-20 mass %SrO 0-20 mass %ZnO 0- 3.5 mass %TiO₂ 0-30 mass %ZrO₂ 0-14 mass %CeO₂ 0-30 mass %SnO₂ 0 - 30 mass % may be contained.

[0019] This glass ceramic is SiO₂ advantageously. 50 - 80 mass %aluminum 2O₃ 12 to 25 mass %K₂O Seven to 18 mass %Na₂O 0.5-25 mass %CaO It consists of 0.1 to 2.5 mass %.

[0020] It is guaranteed that the glass ceramic processed into the product for dentistries contains leucite at a total rate of 20 - 45 mass % as an only crystal phase, as a result this ceramic has the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of 12.5×10^{-6} - $15.5 \times 10^{-6}K-1$ (20-500 degrees C) with this presentation. In this case, at least 80% of the amount of leucites which can be manufactured exists in a glass ceramic theoretically. It is guaranteed that still more nearly thermal subsequent processing, for example, change of leucite content especially substantial in the case of giving of a sheathing ceramic, does not arise by formation of an almost quantitative leucite phase, as a result the drift of WAK of the base glass ceramic to a higher WAK value does not appear. Advantageously, the glass ceramic contains leucite 35 - 40 mass %, and this is theoretically formed to at least 90% of the amount which can be manufactured in that case, therefore

this ingredient has WAKalpha (20-500 degrees C) of $13.0 \times 10^{-6} - 14.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

[0021] With such an ingredient, the base glass ceramic object for dentistry from which the WAK does not change to a higher value lower than the usual sheathing ingredient for dentistry can also be manufactured appropriately.

[0022] Therefore, the ceramic dentistry restoration object by this invention is advantageously suitable because of sheathing in the customary sheathing ceramic for dentistry which has the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of $13.5 \times 10^{-6} - 17.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (20-500 degrees C). in this case, WAK of a base glass ceramic -- the thing of a sheathing ceramic -- $0.5 \times 10^{-6} - 2.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ -- advantageous -- about 1.5 -- it chooses so that only $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ may become low. the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of a base ceramic (20-500 degrees C) -- $13.0 \times 10^{-6} - 14.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ -- it is -- and the coefficient of thermal expansion alpha of a sheathing ceramic (20-500 degrees C) -- about 15.0 -- especially a ceramic dentistry restoration object that is $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ is advantageous.

[0023] The approach for manufacture of the ceramic dentistry restoration object by this invention which uses a leucite content glass ceramic as a base material as a (a) component SiO₂ 40 - 95 mass %aluminum 2O₃ Five to 25 mass %K₂O Five to 25 mass %Na₂O 0-25 mass %CaO 0 - 20 mass %B-2 O₃ 0- 8 mass % P₂O₅ 0 - 0.5 mass %F 0- Start glass or a start glass ceramic is manufactured in the form of the powder containing 3 mass %, or granulation. (b) It presses in the form which manufactures the sintered compact of a cylindrical shape or a pellet form from this powder or granulation, and changes (c) this sintered compact into a viscous condition at the temperature of 850-1200 degrees C, and ****'s in a dentistry restoration object under the pressure of 2-6 bars. By this The glass ceramic which contains leucite at a total rate of 20 - 45 mass % as an only crystal phase is made to form. It carries out by the approach characterized by for at least 80% of the amount of leucites which can be manufactured existing theoretically, and this glass ceramic having the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of $12.5 \times 10^{-6} - 15.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (20-500 degrees C) in that case.

[0024] At a process process (a), the aforementioned component is mixed and fused, and it is made glass, and, subsequently glass melt is fritted underwater. In a request, as other components La 2O₃ 0-10 mass %Sb 2O₃ Zero to 10 mass %Li₂O 0-10 mass %MgO 0-20 mass %BaO 0-20 mass %SrO 0-20 mass %ZnO 0- 3.5 mass %TiO₂ 0-30 mass %ZrO₂ 0-14 mass %CeO₂ 0-30 mass %SnO₂ 0 - 30 mass % can be added. Start glass is SiO₂ advantageously. 50 - 80 mass %aluminum 2O₃ 12 to 25 mass %K₂O Seven to 18 mass % Na₂O 0.5-25 mass %CaO It consists of 0.1 to 2.5 mass %.

[0025] a grain size fixed [grinding further the glass powder obtained by fritting] -- it can classify in 100 micrometers advantageously. In order to attain the very high homogeneity of this glass, the process of melting, fritting, grinding, and a classification is repeatable two or more times. Start glass does not usually have the leucite phase yet after this process. However, partial crystallization can perform conversion to a start glass ceramic in the case of processing of the after that to the precursor or intermediate product for actual manufacture of for example, the product for dentistry by thermal processing of some after that. Start glass or a start glass ceramic may exist as granulation.

[0026] In a process process (b), the sintered compact of a cylindrical shape or a pellet form is manufactured from the powder or granulation of start glass or a start glass ceramic. For this reason, an ingredient is pressed in the Plastic solid which ****'s under the pressure of 40-200 bars, and rear-spring-supporter sintering is carried out at the temperature of 750-950 degrees C at the time amount for 1 - 5 minutes. Sizing of the sintered compact is advantageously carried out about the application as a press-forming ceramic as circular press rough ** which has the diameter of 10-12mm, and a dimension with a height of 8-12mm.

[0027] At a process process (c), the sintered compact to a shaping ceramic dentistry restoration object is processed with the press in a viscous condition. In this case, crystallization of a leucite phase performs conversion of the after that to a glass ceramic. Processing is substantially performed [EP / 0231773ANo. 1] all over the approach of a publication, and a press-forming furnace. The embedding to the self-hardenability refractoriness investment of marketing of the wax pattern which has wax pattern formation and sprue, and the technique of the usually of clearance of the wax by heating perform manufacture of the mold first needed for a dentistry restoration object. The sintered compact which consists of the start glass or the start glass ceramic which has the sprue which introduced the mold into the press-forming furnace, ****'ed and determined the dimension is equipped, and this sintered compact is changed into a viscous condition at the temperature of 950-1200 degrees C, and it presses into a mold by the pressure of 2-6 bars. At least 80% of crystallization of the amount of leucites which can be manufactured is theoretically performed at this process, and, subsequently this exists in a glass ceramic at a total rate of 20 - 45 mass % as an only crystal phase. A glass ceramic has the coefficient of thermal expansion alpha of the linearity of $12.5 \times 10^{-6} - 15.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

6K-1 (20-500 degrees C) by this. The glass ceramic by this invention can be easily changed into a viscous condition at the temperature of 900-1050 degrees C, and can be pressed by the pressure of 3-5 bars. A press process is usually ended after the time amount for 20 minutes. Subsequent processing or subsequent finish-machining which the fabricated ceramic dentistry restoration object exists, and is subsequently needed by the case after cooling, mold release, and clearance of a sprue slag is performed. Sheathing in the ceramic for dentistry which has WAK of 13.5×10^{-6} - 17.0×10^{-6} K-1 is mentioned to especially this, and in this case, advantageously, only 0.5×10^{-6} - 2.5×10^{-6} K-1 chooses WAK of a base ceramic from WAK of a sheathing ceramic so that low [abbreviation 1.5×10^{-6} K-1].

[0028] The ceramic dentistry restoration object by this invention being mechanical or all demands that are especially imposed to such a product about an optical property are satisfied advantageously. By modification of the component of the glass ceramic in the aforementioned range, an optical property, for example, a color tone, a translucency, and opacity can be affected especially.

[0029] However, it is processible into the product for dentistry fabricated by the approach with the ideal glass ceramic by this invention by other techniques with the result in which this ceramic ***'s even case [that it is suitable for processing as a press-forming ceramic]. Such processing techniques are the mold of the configuration grant in a slip technique and sintering, and glass melt, a mold press and sintering, casting to a raw cast or sintering, and consecutive mechanical configuration grant. Crystallization of leucite is performed at a sintering process or a refining process in these cases.

[0030]

[Example] A component given in the 1st one to nine or less-example table is mixed to homogeneity as powder, and it fuses at the temperature of 1550-1600 degrees C, and is made a glass frit, and fritting of this melt is carried out in chilled water. The obtained glass powder is ground in a ball mill, and it classifies in the grain size of 100 micrometers. It is processed into the sintered compact of a dimension with a diameter [of 11.9mm], and a height of 10mm by pressing glass powder by 100 bars, and carrying out rear-spring-supporter sintering at 850 degrees C at the time amount for 1 minute. Subsequently, all over the press-forming furnace of an EP [0231773ANo. 1] publication, this sintered compact was processed into the glass ceramic Plastic solid (specimen) within 1 minute by the press pressure of 3-5 bars. The 1st table shows WAK of the press temperature T_p and the obtained glass ceramic about the presentation of each time. WAK of a glass ceramic is 12.5×10^{-6} - 15.5×10^{-6} K-1.

[0031]

[A table 1]

第1表：

| No. | 組成【質量%】 | | | | | | | | | | T_p [°C] | WAK α (20-500°C) $10^{-6} K^{-1}$ |
|-----|---------|-----------|--------|---------|---------|----------|-------|---------|-----------|-----|---------------|---|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | K_2O | Na_2O | Li_2O | B_2O_3 | CaO | CeO_2 | Sb_2O_3 | F | | |
| 1. | 65.3 | 15.7 | 14.7 | 0.9 | - | 0.9 | 1.6 | - | - | 0.9 | 1090 | 12.5 |
| 2. | 65.0 | 15.6 | 14.7 | 0.9 | 0.4 | 0.9 | 1.6 | - | - | 0.9 | 1060 | 14.3 |
| 3. | 64.8 | 16.5 | 15.3 | 1.9 | 0.5 | - | 0.7 | - | 0.2 | 0.1 | 1150 | 15.4 |
| 4. | 56.5 | 20.0 | 11.2 | 10.5 | - | 1.0 | 0.1 | 0.7 | - | - | 900 | 15.5 |
| 5. | 58.6 | 21.5 | 10.4 | 9.4 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1100 | 15.3 |
| 6. | 58.1 | 22.0 | 9.4 | 10.4 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1050 | 14.0 |
| 7. | 57.8 | 22.2 | 8.9 | 11.0 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1020 | 13.1 |
| 8. | 59.6 | 22.2 | 9.5 | 8.6 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1160 | 13.0 |
| 9. | 59.4 | 21.6 | 10.4 | 8.5 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1120 | 15.3 |

[0032] The sintered compact which has the presentation of a publication in 7 ten examples is processed into

the Plastic solid for dentistry (crown) at different press temperature as aforementioned. Then, according to directions of a manufacturer, sheathing of this crown was carried out with the commercial sheathing ceramic (Duceragold (R), product made from Ducera). For the trial of temperature-change stability, this crown was put into the water of a room temperature, and was quenched from the boiling molten bath after each baking (a total of five baking), ($\Delta T=80$ degree C), and crack formation was investigated. The 2nd table shows a difference with WAK for the sheathing ceramic after one - five baking depending on modification of WAK of the Plastic solid for dentistry after the press process which is in $13.1 \times 10^{-6} - 13.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ depending on press temperature, and WAK (to high value) of a sheathing ceramic. Furthermore, the 2nd table shows the number of the crowns which the defect produced on the number of the crowns investigated in each temperature-change trial, and that occasion. The result of a temperature-change trial of ΔWAK range $0.5 - 2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ is advantageous.

[0033]

[A table 2]

第2表

| プレス温度 T_p [°C] | プレス成形セラミック $WAK \alpha_{(20-500°C)}$ [$10^{-6} K^{-1}$] (その後の焼成の際のドリフト安定性) | 外装セラミックに対する WAK の差 1～5回の焼成の期間 | 試験した歯冠 | 破損を有する歯冠 (記載の回数の焼成後) |
|---------------------|---|-------------------------------------|--------|-------------------------|
| 1040 | 13.0 | 0.9 - 2.4 | 10 | 1 (3回目の焼成後) |
| 990 | 13.3 | 0.6 - 2.1 | 10 | 0 |
| 940 | 13.7 | 0.2 - 1.7 | 10 | 8 (1回目の焼成後) |
| 990 | 13.3 | 2.6 | 3 | 3 (1回目の焼成後 *) |

*) 比較試験：15.9の $WAK \alpha_{(20-500°C)}$ を有する外装セラミックの試験バッチ

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-139953

(P2000-139953A)

(43)公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51)Int.Cl.
A 61 C 5/08
8/00
13/003
// A 61 K 6/027

識別記号

F I
A 61 C 5/08
8/00
A 61 K 6/027
A 61 C 13/00

マーク(参考)

Z
E

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L. (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-319787
(22)出願日 平成11年11月10日 (1999.11.10)
(31)優先権主張番号 19852516.8
(32)優先日 平成10年11月13日 (1998.11.13)
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 599020003
デグサーヒュルス アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、 フランクフルト、 アム マイン ワイスフラウエンストラーゼ、 9
(74)代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セラミック歯科修復物およびその製造方法

(57)【要約】

問題が生じない。

【課題】セラミック製歯科修復物を提供する。

【解決手段】白榴石含有ガラスセラミックを基材とするセラミック製歯科修復物において、ガラスセラミックが、成分として、

SiO₂ 40~95質量%
Al₂O₃ 5~25質量%
K₂O 5~25質量%
Na₂O 0~25質量%
CaO 0~20質量%
B₂O₃ 0~8質量%
P₂O₅ 0~0.5質量%
F 0~3質量%

を含有しており、該セラミックは、唯一の結晶相として白榴石を全割合20~45質量%で含有しており、その際、理論的に製造可能な白榴石量の少なくとも80%が存在しており、かつ該セラミックは、 12.5×10^{-6} ~ $15.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ の線形の熱膨張係数 α

(20~300°C)を有する。

【効果】慣用の外装セラミックで外装する際に従来の

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 白榴石含有ガラスセラミックを基材とするセラミック歯科修復物において、ガラスセラミックが成分として、

| | |
|---------------------------------|-------------|
| S i O ₂ | 4 0～9 5 質量% |
| A l ₂ O ₃ | 5～2 5 質量% |
| K ₂ O | 5～2 5 質量% |
| N a ₂ O | 0～2 5 質量% |
| C aO | 0～2 0 質量% |
| B ₂ O ₃ | 0～8 質量% |
| P ₂ O ₅ | 0～0. 5 質量% |
| F | 0～3 質量% |

を含有しており、該ガラスセラミックは、唯一の結晶相として白榴石を20～45質量%の全割合で含有しており、その際、理論的に製造可能な白榴石量の少なくとも80%が存在しており、かつ該ガラスセラミックは、12.5×10⁻⁶～15.5×10⁻⁶K⁻¹の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20\sim500^{\circ}C)}$ を有することを特徴とする、セラミック歯科用修復物。

〔請求項2〕 ガラスセラミックが、さらにその他の成20分として、

| | |
|---------------------------------|------------|
| L a ₂ O ₃ | 0～1 0 質量% |
| S b ₂ O ₃ | 0～1 0 質量% |
| L i ₂ O | 0～1 0 質量% |
| M gO | 0～2 0 質量% |
| B aO | 0～2 0 質量% |
| S rO | 0～2 0 質量% |
| Z nO | 0～3. 5 質量% |
| T iO ₂ | 0～3 0 質量% |
| Z rO ₂ | 0～1 4 質量% |
| C eO ₂ | 0～3 0 質量% |
| S nO ₂ | 0～3 0 質量% |

を含有する、請求項1記載のセラミック歯科修復物。

〔請求項3〕 ガラスセラミックが、

| | |
|---------------------------------|---------------|
| S i O ₂ | 5 0～8 0 質量% |
| A l ₂ O ₃ | 1 2～2 5 質量% |
| K ₂ O | 7～1 8 質量% |
| N a ₂ O | 0. 5～2 5 質量% |
| C aO | 0. 1～2. 5 質量% |

からなる、請求項1または2記載のセラミック歯科修復物。

〔請求項4〕 13. 5×10⁻⁶～17. 0×10⁻⁶K⁻¹の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20\sim500^{\circ}C)}$ を有する歯科用セラミックで外装されており、その際、ベースセラミックの熱膨張係数は、外装セラミックの熱膨張係数より0.5×10⁻⁶～2.5×10⁻⁶K⁻¹だけ下であるように選択されている、請求項1から3までのいずれか1項記載のセラミック歯科修復物。

〔請求項5〕 ベースセラミックの線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20\sim500^{\circ}C)}$ が、13. 0×10⁻⁶～14. 0×10⁻⁶

K⁻¹であり、かつ外装セラミックの線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20\sim500^{\circ}C)}$ が、15. 0×10⁻⁶K⁻¹である、請求項4記載のセラミック歯科修復物。

〔請求項6〕 請求項1から5までのいずれか1項記載の白榴石含有ガラスセラミックを基材とするセラミック歯科修復物を製造するための方法において、(a) 成分として

| | |
|---------------------------------|-------------|
| S i O ₂ | 4 0～9 5 質量% |
| A l ₂ O ₃ | 5～2 5 質量% |
| K ₂ O | 5～2 5 質量% |
| N a ₂ O | 0～2 5 質量% |
| C aO | 0～2 0 質量% |
| B ₂ O ₃ | 0～8 質量% |
| P ₂ O ₅ | 0～0. 5 質量% |
| F | 0～3 質量% |

を含有する粉末または顆粒の形で出発ガラスまたは出発ガラスセラミックを製造し、(b) 该粉末または顆粒から円筒形またはヘレット形の焼結体を製造し、(c) 该焼結体を850～1200℃の温度で粘性状態に変換し、かつ2～6バールの圧力下で歯科修復物に相応する形にプレスし、このことにより唯一の結晶相として白榴石を20～45質量%の全割合で含有するガラスセラミックを形成させ、その際、理論的に製造可能な白榴石量の少なくとも80%が存在しており、かつ該ガラスセラミックは、12.5×10⁻⁶～15.5×10⁻⁶K⁻¹の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20\sim500^{\circ}C)}$ を有することを特徴とする、セラミック歯科修復物の製造方法。

〔請求項7〕 その他の成分として、

| | |
|---------------------------------|------------|
| L a ₂ O ₃ | 0～1 0 質量% |
| S b ₂ O ₃ | 0～1 0 質量% |
| L i ₂ O | 0～1 0 質量% |
| M gO | 0～2 0 質量% |
| B aO | 0～2 0 質量% |
| S rO | 0～2 0 質量% |
| Z nO | 0～3. 5 質量% |
| T iO ₂ | 0～3 0 質量% |
| Z rO ₂ | 0～1 4 質量% |
| C eO ₂ | 0～3 0 質量% |
| S nO ₂ | 0～3 0 質量% |

を含有する出発ガラスまたは出発ガラスセラミックを使用する、請求項6記載の方法。

〔請求項8〕 以下のもの：

| | |
|---------------------------------|---------------|
| S i O ₂ | 5 0～8 0 質量% |
| A l ₂ O ₃ | 1 2～2 5 質量% |
| K ₂ O | 7～1 8 質量% |
| N a ₂ O | 0. 5～2 5 質量% |
| C aO | 0. 1～2. 5 質量% |

からなる出発ガラスまたは出発ガラスセラミックを使用する、請求項6または7記載の方法。

〔請求項9〕 焼結体を900～1050℃の温度で粘

性の状態に変換し、かつ3~5バールの圧力下で歯科修復物に相応する形にプレスする、請求項6から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 $13.5 \times 10^{-6} \sim 17.0 \times 10^{-6}$ K⁻¹の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500)}$ を有する歯科用セラミックで歯科修復物を外装し、その際、ベースセラミックの熱膨張係数を、外装セラミックの熱膨張係数よりも $0.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-6}$ だけ下であるように選択する、請求項6から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 $13.0 \times 10^{-6} \sim 14.0 \times 10^{-6}$ K⁻¹の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500)}$ を有するベースセラミックを、 15.0×10^{-6} K⁻¹の線形の熱膨張係数を有する外装セラミックで外装する、請求項10記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に本発明による歯科用セラミック材料を粘性の状態で歯科修復物に相応する形にプレスすることにより得られることを特徴とする、白榴石含有ガラスセラミックを基材とするセラミック歯科修復物に関する。

【0002】

【従来の技術】 歯科修復物、例えば義歯、歯冠、部分被覆冠、橋義歯、インレー、アウトレー、交合小面、支台構築物、歯根構造物などは、主として特に貴金属を基材とする金属合金から製造される。多くの場合、これらは美学的な理由からセラミックで外装され、特に目に見える範囲で、自然の歯にできる限り相応する外観が修復物に与えられる。

【0003】 外装セラミックは、融点および熱膨張係数(WAK)において極めて慎重に基本骨格の材料に適合されていなくてはならない。メタルセラミック系の場合、通常、セラミックのWAKは、わずかに金属基本材料のWAKを下回るように選択する。この場合、外装セラミック中の引っ張り応力が阻害され、かつその代わりに圧応力が誘導され、その結果、焼成および冷却の際に白榴石を基材とし、実地でプレス成形セラミックとして使用される公知のガラスセラミックは、通常約 $14 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ K⁻¹の範囲にあるWAK $\alpha_{(20 \sim 500)}$ を有しており、従って低いWAKを有する通常の外装セラミックと組み合わせることが可能であるべきである。

【0004】 メタルセラミック歯科修復物の代替物として、完全セラミック系がますます使用されている。この場合ベース材料として、主としてガラスセラミックを使

用する。ガラスセラミックとは、そのガラス相中で少なくとも1つの結晶相が分散して存在している材料をいう。ガラスセラミックは、非晶質の出発ガラスを、制御された部分的な結晶化工程に供することにより得られる。

【0005】 例えばUS-A4, 798, 536号には、長石を基材とするガラスセラミックからなる完全セラミックの歯科修復物が記載されており、この場合は結晶相として白榴石を少なくとも45質量%含有している。この場合、歯科用製品をスリップ技術(slip technology)で成形し、かつ次いで焼結する。

【0006】 完全セラミックの歯科修復物を製造するために、適切な歯科用セラミック材料を高温の作用下および圧力下で粘性状態に変換し、かつ歯科修復物に適切な形にプレスする場合は、特に有利であることが判明した。このような材料ならびに該材料から製造される歯科用製品は、しばしば歯科技術でプレス成形セラミックとも呼ばれる。EP0231773A1号には、この技術およびこのために適切なプレス成形炉が記載されている。

【0007】 DE4423793C1号には、プレス成形セラミックとして加工可能な歯科用ガラスセラミックが記載されており、これは白榴石および少なくとも1種の別の結晶相を含有している。

【0008】 DE4423794C1号には、プレス成形セラミックとして加工可能な歯科用ガラスセラミックが記載されており、これは結晶相としてZrO₂および少なくとも1つの別の結晶相を含有している。

【0009】 DE19647793A1号には、プレス成形セラミックとして加工可能な歯科用ガラスセラミックが記載されており、これは主結晶相として二ケイ酸リチウムを含有している。

【0010】 白榴石を基材とし、実地でプレス成形セラミックとして使用される公知のガラスセラミックは、通常約 $14 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ K⁻¹の範囲にあるWAK $\alpha_{(20 \sim 500)}$ を有しており、従って低いWAKを有する通常の外装セラミックと組み合わせることが可能であるべきである。

【0011】 しかし実地では、完全セラミックの歯科修復物の製造を、これらの公知のガラスセラミック骨格材料として、メタルセラミック系において使用される外装セラミックと組み合わせることにより熱膨張係数を同様に調整しても、問題が生じることが判明している。例えば外装作業の際に亀裂形成による高い不良率が観察される。温度変化の負荷は、認容することのできない程に更高的な亀裂の形成および破損による不良品につながる。さらに実地で多くの場合必要とされる複数回の焼成の際に、ガラスセラミック基体のWAKの比較的高い値へのドリフトが観察され、このことは再び亀裂の形成および破損を促進する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、慣用の外装セラミックで外装する際に前記の問題が生じないセラミック歯科修復物を製造するためのガラスセラミックを提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】意外なことに、セラミック歯科修復物において基本材料として、白榴石含有ガラスセラミックを使用する場合、前記の問題が生じないことが判明し、その特徴は、該セラミックが成分として、

| | |
|---------------------------------|---------------|
| S i O ₄ | 4 0 ~ 9 5 質量% |
| A l ₂ O ₃ | 5 ~ 2 5 質量% |
| K ₂ O | 5 ~ 2 5 質量% |
| N a ₂ O | 0 ~ 2 5 質量% |
| C aO | 0 ~ 2 0 質量% |
| B ₂ O ₃ | 0 ~ 8 質量% |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 0. 5 質量% |
| F | 0 ~ 3 質量% |

を含有し、該セラミックが、唯一の結晶相として白榴石を20~45質量%の全割合で含有し、その際、理論的に製造可能な白榴石量の少なくとも80%が存在し、かつ該セラミックが、 $12.5 \times 10^{-6} \sim 15.5 \times 10^{-6}$ K⁻¹の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}C)}$ を有することである。

【0014】従って本発明の対象は、前記で特徴付けた白榴石含有ガラスセラミックを基材とするセラミック歯科修復物である。

【0015】本発明の対象はさらに、前記で特徴付けたガラスセラミックを粘性の状態で歯科修復物に相応した形にプレスする、白榴石含有ガラスセラミックを基材とするセラミック歯科修復物の製造方法である。

【0016】本発明は、完全セラミックの歯科修復物の場合、亀裂形成およびその後の損傷を回避するために、メタルセラミック系の場合に実証された状況に対して、ベースセラミックのWAKを外装セラミックのWAKよりも低く選択すると有利であるという意外な認識に基づくものである。白榴石含有ガラスセラミックの場合、WAKは白榴石の含有率に依存しており、その際、純粋なガラス相は、約 10×10^{-6} K⁻¹のWAK $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}C)}$ を有し、かつ純粋な正方晶の白榴石は、約 20×10^{-6} K⁻¹のWAK $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}C)}$ を有する。白榴石、K₂O [A l₂O₃]は、出発ガラスが成分S i O₄、A l₂O₃およびK₂Oを含有している場合に、結晶化により出発ガラス中に形成させることができる。

【0017】本発明によるセラミック歯科修復物を製造するために意図されているガラスセラミックは、成分として、

| | |
|---------------------------------|---------------|
| S i O ₄ | 4 0 ~ 9 5 質量% |
| A l ₂ O ₃ | 5 ~ 2 5 質量% |
| K ₂ O | 5 ~ 2 5 質量% |

| | |
|-------------------------------|--------------|
| N a ₂ O | 0 ~ 2 5 質量% |
| C aO | 0 ~ 2 0 質量% |
| B ₂ O ₃ | 0 ~ 8 質量% |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 0. 5 質量% |
| F | 0 ~ 3 質量% |

を含有する。

【0018】該ガラスセラミックは、その他の成分として、

| | |
|---------------------------------|--------------|
| L a ₂ O ₃ | 0 ~ 1 0 質量% |
| S b ₂ O ₃ | 0 ~ 1 0 質量% |
| L i ₂ O | 0 ~ 1 0 質量% |
| M gO | 0 ~ 2 0 質量% |
| B aO | 0 ~ 2 0 質量% |
| S rO | 0 ~ 2 0 質量% |
| Z nO | 0 ~ 3. 5 質量% |
| T iO ₂ | 0 ~ 3 0 質量% |
| Z rO ₂ | 0 ~ 1 4 質量% |
| C eO ₂ | 0 ~ 3 0 質量% |
| S nO ₂ | 0 ~ 3 0 質量% |

を含有していてもよい。

【0019】有利には該ガラスセラミックは、

| | |
|---------------------------------|----------------------|
| S i O ₄ | 5 0 ~ 8 0 質量% |
| A l ₂ O ₃ | 1 2 ~ 2 5 質量% |
| K ₂ O | 7 ~ 1 8 質量% |
| N a ₂ O | 0. 5 ~ 2 5 質量% |
| C aO | 0. 1 ~ 2. 5 質量%からなる。 |

【0020】この組成により、歯科用製品に加工されるガラスセラミックが唯一の結晶相として白榴石を20~45質量%の全割合で含有しており、ひいては該セラミックが、 $12.5 \times 10^{-6} \sim 15.5 \times 10^{-6}$ K⁻¹の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}C)}$ を有することが保証される。この場合、理論的に製造可能な白榴石量の少なくとも80%が、ガラスセラミック中に存在している。ほぼ定量的な白榴石相の形成によりさらに、熱的なその後の加工、例えば特に外装セラミックの施与の際に実質的な白榴石含有率の変化が生じることがなく、ひいてはより高いWAK値へのベースガラスセラミックのWAKのドリフトが現れないことが保証される。有利にはガラスセラミックは、白榴石35~40質量%を含有しており、その際、これは理論的に製造可能な量の少なくとも90%まで形成され、従って該材料は、 $13.0 \times 10^{-6} \sim 14.0 \times 10^{-6}$ K⁻¹のWAK $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}C)}$ を有する。

【0021】このような材料で、そのWAKが通例の歯科用外装材料よりも低く、かつより高い値へ変化することがない歯科用のベースガラスセラミック対象物を適切に製造することもできる。

【0022】従って本発明によるセラミック歯科修復物は、有利には $13.5 \times 10^{-6} \sim 17.0 \times 10^{-6}$ K⁻¹の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}C)}$ を有する慣例の歯科

用外装セラミックでの外装のために適切である。この場合、ベースガラスセラミックのWAKは、外装セラミックのものよりも $0.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 有利には約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ だけ低くなるように選択する。ベースセラミックの線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}\text{C})}$ が、 $13.0 \times 10^{-6} \sim 14.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、かつ外装セラミックの熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}\text{C})}$ が、約 $15.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であるようなセラミック歯科修復物は特に有利である。

【0023】白榴石含有ガラスセラミックを基材とする本発明によるセラミック歯科修復物の製造のための方法は、(a) 成分として

| | |
|-------------------------|----------|
| SiO_2 | 40~95質量% |
| Al_2O_3 | 5~25質量% |
| K_2O | 5~25質量% |
| Na_2O | 0~25質量% |
| CaO | 0~20質量% |
| B_2O_3 | 0~8質量% |
| P_2O_5 | 0~0.5質量% |
| F | 0~3質量% |

を含有する粉末または顆粒の形で出発ガラスまたは出発ガラスセラミックを製造し、(b) 該粉末または顆粒から円筒形またはペレット形の焼結体を製造し、(c) 該焼結体を $850 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度で粘性状態に変換し、かつ $2 \sim 6$ バールの圧力下で歯科修復物に相応する形にプレスし、このことにより、唯一の結晶相として白榴石を $20 \sim 45$ 質量%の全割合で含有するガラスセラミックを形成させ、その際、理論的に製造可能な白榴石量の少なくとも 80% が存在し、かつ該ガラスセラミックは、 $12.5 \times 10^{-6} \sim 15.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}\text{C})}$ を有することを特徴とする方法により行う。

【0024】プロセス工程 (a) では、前記の成分を混合し、溶融してガラスにし、かつ次いでガラス溶融物を水中でフリット化する。所望の場合には、その他の成分として、

| | |
|-------------------------|----------|
| La_2O_3 | 0~10質量% |
| Sr_2O_3 | 0~10質量% |
| Li_2O | 0~10質量% |
| MgO | 0~20質量% |
| BaO | 0~20質量% |
| SrO | 0~20質量% |
| ZnO | 0~3.5質量% |
| TiO_2 | 0~30質量% |
| ZrO_2 | 0~14質量% |
| CeO_2 | 0~30質量% |
| SnO_2 | 0~30質量% |

を添加することができる。有利には出発ガラスは、
 SiO_2 50~80質量%
 Al_2O_3 12~25質量%

| | |
|-----------------------|------------|
| K_2O | 7~18質量% |
| Na_2O | 0.5~25質量% |
| CaO | 0.1~2.5質量% |

からなる。

【0025】フリッティングにより得られるガラス粉末をさらに粉碎し、かつ一定の粒度、有利には $100 \mu\text{m}$ に分級することができる。該ガラスの極めて高い均一性を達成するために、溶融、フリッティング、粉碎および分級の工程を複数回繰り返すことができる。出発ガラスは通常、このプロセス後にはまだ白榴石相を有していない。しかし若干のその後の熱的な処理により、例えば歯科用製品の実際の製造のための前駆体もしくは中間製品へのその後の加工の際に、部分的な結晶化により出発ガラスセラミックへの変換を行うことができる。出発ガラスもしくは出発ガラスセラミックは顆粒として存在していてもよい。

【0026】プロセス工程 (b) において、出発ガラスもしくは出発ガラスセラミックの粉末または顆粒から円筒形またはペレット形の焼結体を製造する。このために

20 材料を $40 \sim 200$ バールの圧力下で相応する成形体にプレスし、かつ $750 \sim 950^{\circ}\text{C}$ の温度で 1~5 分間の時間にわたり焼結する。プレス成形セラミックとしての適用に関して、焼結体を有利には、直径 $10 \sim 12 \text{ mm}$ および高さ $8 \sim 12 \text{ mm}$ の寸法を有する円形プレス粗材として寸法決定する。

【0027】プロセス工程 (c) では、粘性状態でのプレスにより、成形セラミック歯科修復物への焼結体の加工を行う。この場合、白榴石相の結晶化によりガラスセラミックへのその後の変換を行う。加工は実質的に E P

30 0231773A1 号に記載の方法およびプレス成形炉中で行う。歯科修復物のために最初に必要とされる型の製造は、ろう型形成、スブルーを有するろう型の、市販の自己硬化性耐火性埋没材への埋め込みおよび加熱によるワックスの除去の通例の技術で行う。型をプレス成形炉に導入し、相応して寸法を決定したスブルーを有する出発ガラスもしくは出発ガラスセラミックからなる焼結体を装備し、該焼結体を $950 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度で粘性状態に変換し、かつ $2 \sim 6$ バールの圧力で型の中へプレスする。この工程で理論的に製造可能な白榴石量の少40なくとも 80% の結晶化が行われ、次いでこれは唯一の結晶相として $20 \sim 45$ 質量% の全割合でガラスセラミック中に存在する。このことによりガラスセラミックは、 $12.5 \times 10^{-6} \sim 15.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の線形の熱膨張係数 $\alpha_{(20 \sim 500^{\circ}\text{C})}$ を有する。本発明によるガラスセラミックは、 $900 \sim 1050^{\circ}\text{C}$ の温度で容易に粘性状態に変換でき、かつ $3 \sim 5$ バールの圧力でプレスすることができる。プレス工程は通常、20分の時間後に終了する。冷却、離型およびスブルースラグの除去後に、成形したセラミック歯科修復物が存在し、かつ次い50で場合により必要とされるその後の加工または仕上げ加

工を行う。これには特に、 $13.5 \times 10^{-6} \sim 17.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ のWAKを有する歯科用セラミックでの外装が挙げられ、この場合、ベースセラミックのWAKは、外装セラミックのWAKよりも $0.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ だけ有利には約 $1.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ だけ低いように選択する。

【0028】本発明によるセラミック歯科修復物は、機械的または光学的特性に関して特にこのような製品に対して課されるすべての要求を、有利に満足する。前記の範囲でのガラスセラミックの成分の変更により、特に光学的特性、例えば色調、半透明性および不透明性に影響を与えることができる。

【0029】しかし本発明によるガラスセラミックが理想的な方法でプレス成形セラミックとしての加工のために適切である場合でも、該セラミックは相応する結果を持ってその他の技術により、成形される歯科用製品に加工することができる。このような加工技術は、スリップ技術における形状付与および焼結、ガラス溶融物の鋳型、型プレスおよび焼結、未加工鋳造品への鋳造または焼結および後続の機械的形状付与である。これらの場

*20

*合、白榴石の結晶化は焼結工程もしくは調質工程で行う。

【0030】

【実施例】例1～9

以下の第1表に記載の成分を粉末として均一に混合し、温度 $1550 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ で溶融してガラスフリットにし、かつ該溶融物を冷水中でフリッティングする。得られたガラス粉末をボールミル中で粉碎し、かつ粒度 $100 \mu\text{m}$ に分級する。ガラス粉末を100バールでプレスし、かつ 850°C で1分間の時間にわたり焼結することにより、直径 11.9 mm および高さ 10 mm の寸法の焼結体に加工する。次いで該焼結体をEP023177.3A1号に記載のプレス成形炉中で、プレス圧力3～5バールで1分間以内にガラスセラミック成形体（試験体）に加工した。第1表は、その都度の組成について、プレス温度T_pおよび得られたガラスセラミックのWAKを示している。ガラスセラミックのWAKは $12.5 \times 10^{-6} \sim 15.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ である。

【0031】

【表1】

第1表：

| No. | 組成【質量%】 | | | | | | | | | | T_p [$^{\circ}\text{C}$] | WAK α (20-500 $^{\circ}\text{C}$) $10^{-6} K^{-1}$ |
|-----|----------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--------------|----------------|-------------------------|-----|---------------------------------|--|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | K_2O | Na_2O | Li_2O | B_2O_3 | CaO | CeO_2 | Sb_2O_3 | F | | |
| 1. | 65.3 | 15.7 | 14.7 | 0.9 | - | 0.9 | 1.6 | - | - | 0.9 | 1090 | 12.5 |
| 2. | 65.0 | 15.6 | 14.7 | 0.9 | 0.4 | 0.9 | 1.6 | - | - | 0.9 | 1060 | 14.3 |
| 3. | 64.8 | 16.5 | 15.3 | 1.9 | 0.5 | - | 0.7 | - | 0.2 | 0.1 | 1150 | 15.4 |
| 4. | 56.5 | 20.0 | 11.2 | 10.5 | - | 1.0 | 0.1 | 0.7 | - | - | 900 | 15.5 |
| 5. | 58.6 | 21.5 | 10.4 | 9.4 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1100 | 15.3 |
| 6. | 58.1 | 22.0 | 9.4 | 10.4 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1050 | 14.0 |
| 7. | 57.8 | 22.2 | 8.9 | 11.0 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1020 | 13.1 |
| 8. | 59.6 | 22.2 | 9.5 | 8.6 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1160 | 13.0 |
| 9. | 59.4 | 21.6 | 10.4 | 8.5 | - | - | 0.1 | - | - | - | 1120 | 15.3 |

【0032】例10

例7に記載の組成を有する焼結体を、前記のとおりに異なったプレス温度で歯科用成形体（歯冠）に加工する。その後、該歯冠を市販の外装セラミック（Ducera goldTM、Ducera社製）で、製造業者の指示に従って外装した。温度変化安定性の試験のために、該歯冠をそれぞれの焼成（合計5回の焼成）後に、沸騰している湯から室温の水に入れて急冷し（ $\Delta T = 80$

$^{\circ}\text{C}$ ）、かつ亀裂形成を調査した。第2表は、プレス温度に依存して $13.1 \times 10^{-6} \sim 13.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ にあるプレス工程後の歯科用成形体のWAKと、外装セラミックの（より高い値への）WAKの変更に依存する、1～5回の焼成後の外装セラミックのためのWAKとの差を示す。さらに第2表は、それぞれの温度変化試験において調査した歯冠の数およびその際に欠陥が生じた歯冠の数を示す。 ΔWAK 範囲 $0.5 \sim 2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$

の温度変化試験の結果は有利である。

[0033]

第2表

* [表2]

*

| プレス温度 T_p [°C] | プレス成形セラミック $WAK \alpha_{(20-500°C)}$ [$10^{-6} K^{-1}$] (その後の焼成の際のドリフト安定性) | 外装セラミックに対する WAKの差 1～5回の焼成の期間 | 試験した歯冠 | 破損を有する歯冠 (記載の回数の焼成後) |
|---------------------|---|------------------------------------|--------|-------------------------|
| 1040 | 13.0 | 0.9 - 2.4 | 10 | 1 (3回目の焼成後) |
| 990 | 13.3 | 0.6 - 2.1 | 10 | 0 |
| 940 | 13.7 | 0.2 - 1.7 | 10 | 8 (1回目の焼成後) |
| 990 | 13.3 | 2.6 | 3 | 3 (1回目の焼成後*) |

*) 比較試験：15.9の $WAK \alpha_{(20-500°C)}$ を有する外装セラミックの試験バッチ

フロントページの続き

(71)出願人 397013621

ドゥツェラ デンタル ゲゼルシャフト
ミット ベシュレンクテル ハフツング
ウント コンパニー コマンディートゲ
ゼルシャフト
DUCERA Dental GmbH
& Co. KG
ドイツ連邦共和国 ロースバッハ ファ
ウ. デー. ハー. ロートハイマー シュト
ラーセ 7

(72)発明者 ユルゲン シュタイドル

ドイツ連邦共和国 ヴェルシュタット ズ
デーテンシュトラーゼ 8
(72)発明者 シュテフェン アスマン
ドイツ連邦共和国 バート ナウハイム
ヨハンーヴィリップーフート-シュトラー
ゼ 9

BEST AVAILABLE COPY